

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 5 月 14 日(14.05.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/052883 A1

- (51) 国際特許分類:
C11D 3/382 (2006.01) *A61Q 5/02* (2006.01)
A61K 8/73 (2006.01) *A61Q 19/10* (2006.01)
A61K 8/97 (2006.01) *C11D 1/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/005814

(22) 国際出願日: 2009 年 11 月 2 日(02.11.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-285861 2008 年 11 月 6 日(06.11.2008) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 不二製油株式会社(FUJI OIL COMPANY, LIMITED)
[JP/JP]; 〒5420086 大阪府大阪市中央区西心斎橋
2丁目1番5号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中村彰宏
(NAKAMURA, Akihiro) [JP/JP]; 〒3002436 茨城県
つくばみらい市絹の台4丁目3番地不二製油
株式会社 つくば研究開発センター Ibaraki (JP).
戸邊順子(TOBE, Junko) [JP/JP]; 〒3002436 茨城県
つくばみらい市絹の台4丁目3番地不二製油
株式会社 つくば研究開発センター Ibaraki (JP).
藤井名苗(FUJII, Nanae) [JP/JP]; 〒5988540 大阪府
泉佐野市住吉町1番地不二製油株式会社 阪
南事業所内 Osaka (JP). 島悠悟(SHIMA, Yugo) [JP/
JP]; 〒3002436 茨城県つくばみらい市絹の台4

丁目3番地不二製油株式会社 つくば研究開
発センター Ibaraki (JP). 足立典史(ADACHI, Nori-
fumi) [JP/JP]; 〒3002436 茨城県つくばみらい市絹
の台4丁目3番地不二製油株式会社 つくば
研究開発センター Ibaraki (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: DETERGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 洗浄剤組成物

(57) Abstract: Provided is a detergent composition for products such as shampoo, body soap, hand soap, and laundry detergent, which does not have a reduced amount of bubbles even when used in small amounts, has excellent foaming performance and bubble quality, and excels at preventing contamination due to adhesion of contaminants. The detergent composition may be obtained by combining a crosslinked soybean polysaccharide produced by crosslinking a water-soluble soybean polysaccharide with a surfactant, and provides superior bubble production in terms of quantity and quality when used in smaller amounts than conventional water-soluble soybean polysaccharides. Furthermore, it has been confirmed that a laundry detergent composition of the present invention has the effect of inhibiting the adhesion of contaminants to clothing fabrics.

(57) 要約: 本願発明は、少量の使用でも泡量を減少させない、泡立ちに優れ、泡質に優れ、汚れ成分の付着汚染防止効果に優れた、シャンプー、ボディークリーム、ハンドソープ、洗濯洗剤等の洗浄剤組成物を提供することを目的とする。水溶性大豆多糖類に架橋化処理を行なった架橋化大豆多糖類を、界面活性剤と併用して洗浄剤組成物を得る事で、従来の水溶性大豆多糖類よりも少ない量で優れた泡量と泡質向上効果が得られた。更に、洗濯用洗浄剤組成物において、汚れ成分の衣類繊維への付着抑制効果を有していることを見出した。



WO 2010/052883 A1

明 細 書

発明の名称： 洗淨剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、泡立ちに優れ、泡質に優れ、汚れ成分の付着汚染防止効果に優れた洗淨剤組成物に関する。

背景技術

[0002] シャンプー組成物、ハンドソープ及びボディーソープに代表される肌用洗淨剤組成物、衣類を洗淨する時に使用される洗濯洗淨剤組成物等の界面活性剤としては、石鹼が古くより利用されて来たが、昭和30年代以降、合成洗剤の進歩とともにアルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩が広く使用されるようになった。更に、昭和50年代以降は、オレフィンスルホン酸塩や非イオン系界面活性剤などが使用されるようになった。これらの合成界面活性剤は、豊富な泡立ちを持つ事から優れた洗淨剤組成物用の界面活性剤ではあるが、石鹼に比べて泡質が悪いという欠点があった。この欠点を改良する補助剤として脂肪酸ジエタノールアミド、アミノオキシド、高級アルコール類、脂肪酸類、サポニン、ペクチンなどが用いられているが、泡質の改善効果が実用に耐え得るものでなかったり、泡質が改善されても泡量が減少するなどの問題点を有していた。

[0003] 更に、界面活性剤の効果で毛髪や衣類等の基質から脱離し、洗淨液中に分散している汚れの成分の一部が再度基質に付着して洗淨効果を下げてしまうという問題点があった。これを防止する方法として、カルボキシメチルセルロース（CMC）が再付着防止剤として検討されて来た。CMCは、優れた再付着防止効果を有する一方、無機或は有機ビルダーなどが配合されている処方において溶解し難い問題が有り、界面活性剤の溶解性にも影響を与えるため、完璧な再付着防止剤とは言えなかった。

[0004] これらの問題点を解決すべく水溶性大豆多糖類がシャンプーの泡質改良剤（特許文献1）、及び洗濯用洗淨剤組成物の再付着防止剤（特許文献2）と

して検討され、一定の効果を確認している。水溶性大豆多糖類は、界面活性剤との併用で有効な泡質の改良効果と再付着防止効果を有していたが、併用する界面活性剤の種類によっては泡質が低下したり、泡量が減少する場合もあった。また、洗浄剤組成物中0.1重量%以上配合しなければ十分な再付着防止効果が得られなかった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平5-194158号公報

特許文献2：特開平5-194987号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本願発明は、少量の使用でも泡量を減少させない、泡立ち、泡質、汚れ成分の付着汚染防止効果に優れた、シャンプー組成物、肌用洗浄剤組成物、洗濯洗剤組成物等の洗浄剤組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記の課題に対して鋭意研究を重ねた結果、水溶性大豆多糖類に対して架橋化処理を行なった、架橋化大豆多糖類を界面活性剤と共に用いると、従来の水溶性大豆多糖類では得られなかった泡質向上効果と、汚れ成分の付着防止効果を示し、更に少量でも泡質向上効果があることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] 即ち、本発明は、

(1) 界面活性剤と架橋化大豆多糖類とを含む、洗浄剤組成物。

(2) 界面活性剤がアニオン界面活性剤を含む、(1)に記載の洗浄剤組成物。

(3) 架橋化大豆多糖類が洗浄剤組成物の全重量に対して0.01重量%から15重量%含まれる、(1)に記載の洗浄剤組成物。

(4) シャンプー組成物または肌用洗浄剤組成物である、(1)乃至(3)

に記載の洗浄剤組成物。

(5) 衣類洗浄剤組成物である、(1)乃至(3)に記載の洗浄剤組成物である。

発明の効果

[0009] 本発明によって、従来の水溶性大豆多糖類より少量の使用で、従来の水溶性大豆多糖類では得られなかった、泡質が良く、汚れ成分の再付着が防止された、新規なシャンプー組成物や肌用洗浄剤組成物、洗濯用洗浄剤組成物を提供することが出来る。

発明を実施するための形態

[0010] (界面活性剤)

以下、本発明を具体的に説明する。本発明に用いる界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、非イオン界面活性剤などが挙げられる。アニオン界面活性剤としては、 $-COO^-$ 基、 $-SO_3^-$ 基、 $-OSO_3^-$ 基、 $-PO_3^{2-}$ 基等から選ばれた少なくとも1種類の官能基を有するものから選ばれるのが好ましい。

[0011] 官能基の異なるアニオン界面活性剤について以下に例示する。 $-COO^-$ 基を有する物としては、(a) ラウロイルサルコシン、ラウロイルサルコシントリエタノールアミン等のアシルサルコシン、(b) ココイルメチルアラニン、ラウロイルメチルアラニン、ココイルメチルアラニントリエタノールアミン、ラウロイルメチルアラニントリエタノールアミン等のアシルメチルアラニン、及び(c) N-ココイル-L-グルタミン酸、N-ミリストル-L-グルタミン酸等のアシルグルタミン酸、並びに(a)～(c)のアルカリ金属塩が挙げられる。

[0012] $-SO_3^-$ 基を有する物としては、(d) ココイルメチルタウリン等のアシルメチルタウリン、(e) スルホコハク酸ラウリル、スルホコハク酸ラウロイルアタノールアミド、オレイン酸アミドスルホコハク酸等のスルホコハク酸型界面活性剤、(f) α -オレフィンスルホン酸、(g) アルキル硫酸エステル、及び(h) アルキルベンゼンスルホン酸、並びに(d)～(h)のアルカリ金属塩が挙げられる。

[0013] $-OSO_3^-$ 基を有する物としては、(i) ラウリル硫酸エステル、ラウリル硫酸

エステルトリエタノールアミン、ラウリル硫酸エステルアンモニウム等の高級アルコール硫酸エステル、及び(j)ラウリルエーテル硫酸エステル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステル等の高級アルキルエーテル硫酸エステル、並びに(i)～(j)のアルカリ金属塩が挙げられる。

[0014] $-PO_3^{2-}$ 基を有する物としては、(k)高級アルコールリン酸エステル、及び(l)ポリオキシエチレンアルコールリン酸エステル、並びに(l)～(m)のアルカリ金属塩が挙げられる。

[0015] 非イオン界面活性剤としては、(n)2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシアルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインナトリウム、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等のアルキルイミダゾリニウムベタイン型界面活性剤、(o)ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等のアミドプロピルベタイン型界面活性剤、(p)塩化ステアリルメチルアンモニウム、(q)ラウリン酸ジエタノールアミド、(r)ヤシ油脂肪酸ソルビタンポリエチレングリコールエーテル、及び(s)ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。本願発明は、これら界面活性剤から選ばれた一種または二種以上を、単独であるいは組み合わせて使用することができる。中でも、本願発明の架橋化大豆多糖類の効果が顕著に示される理由から、界面活性剤としてアニオン界面活性剤を含んだものが好ましく、界面活性剤としてアニオン界面活性剤のみを含んだものが最も好ましい。

[0016] (架橋化大豆多糖類)

架橋化大豆多糖類とは、水溶性大豆多糖類に架橋化処理を行なって得られた大豆多糖類である。本発明に使用する水溶性大豆多糖類とは、種々の方法で得られる水溶性大豆多糖類を用いることができるが、例えば、特許第2599477号公報に記載された様な水溶性大豆多糖類を用いることができる。製造の一例を示せば、豆腐や豆乳、分離大豆蛋白質の製造時に副産物として得られるオカラや、脱脂大豆粕を原料として、水系下で蛋白質の等電点付近である

弱酸性域で高温抽出し、固液分離により水溶性大豆多糖類を得ることができる。油分、蛋白質が共に少ない、分離大豆蛋白質製造時のオカラが原料に好ましく、抽出温度は100℃を超えると抽出効率が高く好ましい。この様に得られた水溶性大豆多糖類は、抽出濾液または抽出濾液の精製物に対して以下の架橋化処理を行なっても良いし、抽出濾液またはその精製物を更に乾燥した物に対して架橋化処理を行なっても良い。

[0017] (架橋化処理)

架橋化処理としては、水溶性大豆多糖類分子間を直接架橋させることも出来るし、架橋剤を介して架橋させることも出来る。多糖類分子間を直接架橋させる方法を例示すると、水溶性大豆多糖類に、塩酸等の鉱酸をはじめとした各種の酸水溶液を、多糖類100gに対して2~50m mol加え、水分量を0.5~20重量%とした上で100℃~160℃で加熱する。また、水溶性大豆多糖類を酵素処理や、放射線処理によって架橋しても良い。

[0018] 水溶性大豆多糖類に架橋剤を介して架橋させる方法を例示する。水溶性大豆多糖類の水溶液に対し、種々の架橋剤を添加する。ここで言う架橋剤とは、特に限定されないが、リン酸、フィチン酸、ポリリン酸、メタリン酸、無水リン酸、ヘキサメタリン酸、トリメタリン酸、等のリン酸化合物及びその塩、並びに、オキシ塩化リン、エピクロロヒドリン、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド、ジエポキシアルカン及びジエポキシアルケン等が例示出来る。中でも反応の効率からリン酸化合物若しくはその塩類が好ましく、トリメタリン酸若しくはその塩類が最も好ましい。添加する架橋剤の量は、架橋剤の種類や水溶性大豆多糖類の濃度によっても異なるが、例えば水溶性大豆多糖類の5重量%水溶液にトリメタリン酸ナトリウムを用いる場合、溶液中の固形分に対して好ましくは1重量%以上100重量%以下、更に好ましくは10重量%以上80重量%以下、最も好ましくは20重量%以上50重量%以下である。架橋剤の量が少なすぎると、架橋化の効率が低く、架橋剤の量が多すぎると溶液の粘度が急激に上昇し、処理の過程でゾル化或はゲル化することがある。反応液中の水溶性大豆多糖類の濃度に合わせても、添加する架橋剤の濃度を調

整する必要がある、水溶性大豆多糖類の濃度が高い場合、添加する架橋剤は上記値より少量にすることができる。尚、反応液中の水溶性大豆多糖類の濃度は、薄いと反応性が低く、高いと粘度上昇等が伴い取扱性が悪化するが、0.1～20重量%が好ましく、1～10重量%が特に好ましい。また、架橋化処理をする場合、反応時の水溶性大豆多糖類の粘性を調製するために、塩類を添加することもできる。塩類としては、水の溶解するものであって、NaCl、CaCl₂などが好ましいものとして例示できる。

[0019] 架橋剤としてリン酸化合物またはその塩類を用いた場合、それらを添加後の水溶液は、アルカリ条件で加熱処理することで、効率よく架橋化処理を行なうことが出来る。本発明の気泡性及び再付着防止機能を高めるには、アルカリ条件としては、好ましくはpH10以上、更に好ましくはpH12以上であり、且つ、好ましくはpH14未満、更に好ましくはpH13以下が良好である。また、加熱条件としては、好ましくは40℃以上、更に好ましくは50℃以上、最も好ましくは55℃以上であり、且つ、好ましくは90℃以下、更に好ましくは80℃以下が良好である。加熱時間は、好ましくは10分間以上、更に好ましくは30分以上であり、且つ、好ましくは4時間以下、更に好ましくは2時間以下が良好である。加熱pHおよび加熱温度が高い場合は、水溶性大豆多糖類がβ脱離反応等により分解することがあり、また、加熱pHおよび加熱温度が低い場合は、架橋化反応性に劣る。この操作により、水溶性大豆多糖類は架橋化が起こり、高分子量画分が生成され、気泡改良効果と再付着防止効果を高めることが出来る。尚、発生する不溶化物を除去すると、水溶性画分のみを得ることができる。

[0020] 水溶性大豆多糖類と他の高分子素材を用いて架橋させる場合も、水溶性大豆多糖類単独の場合と同様であり、直接架橋させることも、他の架橋剤を介して架橋させることも可能である。また、その際の反応方法や条件も水溶性大豆多糖類単独の場合に準じる。他の高分子素材としては、セルロース、微結晶セルロース、発酵セルロース、CMC等の各種修飾セルロース、ヒアルロン酸、デンプン、化工澱粉、デキストリン、寒天、カラギーナン、ファーセラ

ン、グアーガム、ローカストビーンガム、タマリンド種子多糖類、タラガム、アラビアガム、トラガントガム、カラヤガム、ペクチン、キサンタンガム、プルラン、ジェランガム、キチン、キトサンなどの多糖類及びその加水分解物が挙げられる。

[0021] 得られた架橋化大豆多糖類はそのままで用いることも可能であるが、混在するミネラル成分を除去してもよい。脱塩精製処理の方法として、塩類が分離除去出来るいずれの方法でも構わない。メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン等の極性有機溶媒を用いた沈殿法、電気透析、イオン交換樹脂あるいは疎水性樹脂、UF膜を用いた膜分画等が例示出来る。これらの1つ又は2つ以上の方法を組み合わせて用いることが好ましい。こうして精製された架橋化大豆多糖類溶液をプレート殺菌、或いは超高温短時間殺菌（UHT）等の殺菌処理を経た後、または経ることなく、凍結乾燥、スプレードライ、加熱乾燥後に粉碎する等の方法により、粉体の架橋化大豆多糖類が得られる。

[0022] （洗浄剤組成物）

洗浄剤組成物とは、洗浄の機能を高める為に界面活性剤に種々の添加物を加えたものであるが、本発明の洗浄剤組成物とは、前述した界面活性剤に架橋化大豆多糖類を加えたものであり、必要に応じてキレート剤、保湿成分、糖質、抗炎症剤、免疫賦活剤、酵素、蛋白質、及び香料の1種或は2以上を併用することができる。例示すると、ヘキサメタリン酸、トリポリリン酸、及びピロリン酸等のリン酸及びその塩、クエン酸、及びリンゴ酸等の有機酸及びその塩、グリセリン、ソルビトール、キシリトール等の糖アルコール、セルロース、微結晶セルロース、発酵セルロース、CMC等の各種修飾セルロース、ヒアルロン酸、デンプン、化工澱粉、デキストリン、寒天、カラギーナン、ファースラン、グアーガム、ローカストビーンガム、タマリンド種子多糖類、タラガム、アラビアガム、トラガントガム、カラヤガム、ペクチン、キサンタンガム、プルラン、ジェランガム、キチン、キトサンなどの多糖類及びその加水分解物、アラントイン、及びグリチルリチン酸塩等の抗炎症剤、

アロエエキス、 β -グルカン、及び胎盤抽出エキス等の免疫賦活剤、リパーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ、リゾチーム等の酵素、ゼラチン、乳蛋白質や大豆蛋白質などの蛋白質及びその加水分解物等が挙げられる。

[0023] 本発明の洗浄剤組成物中における架橋化大豆多糖類の含有量は、洗浄剤組成物の全重量に対し、下限として、好ましくは0.01重量%以上、更に好ましくは0.05重量%以上、最も好ましくは0.5重量%以上である。また上限として、好ましくは15重量%以下、更に好ましくは10重量%以下、最も好ましくは8重量%以下である。あるいは、少量で洗浄組成物とするために、0.01重量%以上、0.1重量%未満で使用することもできる。0.01重量%よりも少ない量では、泡質向上及び再付着防止の効果が不十分に、15重量%を越えて配合した場合、泡立ちが不十分になる場合がある。

[0024] (シャンプー組成物または肌用洗浄剤組成物)

シャンプー組成物とは、主に頭髪を洗浄する洗浄剤組成物の一形態であり、肌用洗浄剤組成物とは、主に人体の体表、手指、顔面等を洗浄する洗浄剤組成物の一形態である。頭髪、並びに頭皮、顔面、手指および体表等の皮膚を傷めることなく、頭髪及び皮膚に付着した皮脂、角質から剥離した老廃物、空気中のちりやほこりなどの汚れ物質を気泡の中に取り込んで分離させ、水洗浄によりこれらを洗い落とす特徴が有る。前述した界面活性剤の、特にポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ラウロイルサルコシンナトリウム、ラウロイルメチルアラニンナトリウム、ココイルメチルアラニンナトリウム、スルホコハク酸ラウリル二ナトリウム、ラウリル硫酸エステルナトリウム、ヤシ油脂肪酸ソルビタンポリエチレングリコールエーテル等を用いることが良い。また、洗浄に伴う頭髪及び頭皮のダメージを防止したり、補修する効果を持つコラーゲン等の蛋白質、その分解物であるペプチドやアミノ酸、保湿成分であるヒアルロン酸、ベタイン、及びポリオクタンニウム、防腐剤であるフェノキタシエタノール、酸化防止剤であるエチドロン酸、pH調整剤であるクエン酸等を添加する場合がある。

[0025] (衣類洗浄剤組成物)

衣類洗淨剤組成物とは、衣類等の繊維製品を洗淨する為に用いられる洗淨剤組成物の一形態である。例えば前述した界面活性剤の、特にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸エステルナトリウム、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルコールリン酸エステル、ラウリル硫酸エステルナトリウムを用いることが良い。また、衣類の洗淨効果を高める目的で、漂白剤として、次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウム、及びハイドロサルファイト、蛍光増白剤、ビルダーとして炭酸塩、ケイ酸塩、ポリリン酸塩、及びCMC、汚れ成分の分解酵素としてリパーゼ、プロテアーゼ、アミラーゼ、及びセルラーゼ等を添加する場合がある。

実施例

[0026] 以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。尚、例中の部及び%は何れも重量基準を意味するものとする。

[0027] ○製造例 1（水溶性大豆多糖類の製造）

分離大豆蛋白質の製造工程で得られた生オカラに2倍重量部の水を加え、塩酸を用いてpHを4.5に調整した。120℃で90分間加圧加熱処理を行ない、冷却後に遠心分離（10,000g×20分）により不溶性成分を分離して水溶性大豆多糖類溶液を得た。同多糖類溶液を最終60重量%エタノールで沈殿させ、沈殿を90重量%の含水エタノールで精製し、得られた沈殿を風乾して水溶性大豆多糖類を得た。これを大豆多糖類Aとした。

[0028] ○製造例 2（架橋化大豆多糖類の製造）

製造例1で得た大豆多糖類Aの5重量%水溶液を調製し、沸騰水浴中で5分間加熱した。多糖類水溶液にトリメタリン酸ナトリウムを溶液中に最終2重量%となるように溶解し、水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH12に調整した。この反応液を60℃で1時間攪拌しながら反応させた。不溶物を遠心分離（8,000rpm, 30分）で除去し、上清を得た。多糖類溶液を最終60重量%エタノールで沈殿させ、90重量%の含水エタノールで精製し、得られた沈殿を風乾して架橋化大豆多糖類を得た。これを大豆多糖類Bとした。

[0029] ○実験例 1（大豆多糖類の分子量及び糖分析値）

中性糖は、硫酸分解した後、HPLC-PAD法で分析した。ウロン酸は、D-ガラクトツロン酸を標準物質としてBlumenkrantz法で比色定量した。また、ゲルろ過HPLC（TSKgel-G-5000PWL;TOSOH, 7.8mm×30cm 移動相：50mM 酢酸ナトリウム水溶液（pH5.0）, 流速 1.0mL/min, RI検出器, 標準物質プルランP-82（昭和電工（株）））により分子量分布を測定した。高分子画分の定量については、RI検出装置で測定して得たクロマトグラムの総ピーク面積が多糖類の総量に相当するとし、総ピーク面積に対する分子量50万から1000万の高分子多糖類成分のピーク面積の含有割合を定量した。以下の表1に高分子成分の含有割合と組成、糖組成分析値を示す。

[0030] ○表1（大豆多糖類の分子量及び分析値）

	大豆多糖類A (製造例1)	大豆多糖類B (製造例2)
水分	5.4	5.2 (重量%)
蛋白質	6.4	5.8
粗灰分	3.2	5.3
高分子成分含有比率	0.9	44.5
糖成分 ウロン酸	22.4	21.7
ラムノース	3.1	2.7
フコース	2.5	2.2
アラビノース	18.6	17.5
ガラクトース	40.4	41.2
キシロース	5.0	4.7
グルコース	2.6	3.1

トリメタリン酸処理後の大豆多糖類Bは、高分子成分含有比率の含量からも明らかな様に、処理前の大豆多糖類Aに比較して高分子化している。このことから、トリメタリン酸により、水溶性大豆多糖類が架橋化されたことが確認できた。

[0031] ○実験例 2 (シャンプー組成物-1)

表 2 に記載の配合にてシャンプー組成物を調製した。全量が100部になる様に精製水に分散溶解して調製した。界面活性剤のみ並びに大豆多糖類 A を併用したものを比較実験例、界面活性剤に大豆多糖類 B を併用したものを実験例として、これら組成物を用い、以下の 2 通りの方法で性能評価を行った。

[0032] (振とう試験)

組成物を100mL容の共栓付きメスシリンダーに10mL分注し、これに水20mLを加えた。栓をしたメスシリンダーを30秒間激しく手で振とうし、静置して10分後の泡量と泡質を以下の基準で評価した。10名の判定者の平均点を評価点とした。

(泡量) 3・・・多い、2・・・普通、1・・・少ない

(泡質) 3・・・非常に細かい、2・・・少し細かい、1・・・荒い

[0033] (毛束試験)

長さ20cm、重さ5gの毛束を予め水で濡らしておいた。これに上記組成物 1 g を付け、軽く指先で洗髪した。生じた泡の泡量と泡質を以下の基準で評価した。10名の判定者の平均点を評価点とした。

(泡量) 3・・・多い、2・・・普通、1・・・少ない

(泡質) 3・・・非常に細かい、2・・・少し細かい、1・・・荒い

[0034] ○表2 (シャンプー組成物の組成と性能)

		No.	実験例				比較実験例							
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(配合) (部)	ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム	20					20				20			
	ラウロイルサルコシナトリウム			20				20				20		
	ラウロイルメチル-β-アラニンナトリウム				20				20				20	
	ラウリル硫酸エステルナトリウム					20				20				20
	大豆多糖類 A（製造例 1）										5	5	5	5
	大豆多糖類 B（製造例 2）		5	5	5	5								
(評価)	振とう試験	泡量	2.4	2.4	2.4	2.6	2.1	2.1	2.0	2.2	2.3	2.3	2.4	2.5
		泡質	2.6	2.7	2.6	2.8	1.3	1.4	1.4	1.5	2.0	2.2	2.4	2.5
	毛束試験	泡量	2.4	2.4	2.5	2.7	2.2	2.1	2.1	2.5	2.3	2.3	2.4	2.6
		泡質	2.5	2.7	2.6	2.8	1.5	1.6	1.7	1.8	2.3	2.5	2.5	2.4

大豆多糖類 B を用いる事でシャンプー組成物の泡量と泡質の向上効果が確認され、洗浄剤組成物として高い機能を持つことが推測できた。その効果は、架橋化していない大豆多糖類 A の効果を上回るものであった。

[0035] ○実験例 3（シャンプー組成物-2）

ラウリル硫酸エステルナトリウム20部に大豆多糖類Bを併用し、表3に記載の配合にてシャンプー組成物を調製した。尚、全量が100部になる様に精製水に分散溶解して調製した。機能評価は実験例2に従って、毛束試験にて実施した。

[0036] ○表3（シャンプー組成物の組成と性能）

	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
（配合量）大豆多糖類B（製造例2）	〈部〉	0.005	0.01	0.05	0.1	1	7	10	15	20
（評価）毛束試験	泡量	2.6	2.6	2.7	2.6	2.7	2.7	2.6	2.5	2.0
	泡質	1.8	2.3	2.6	2.7	2.8	2.8	2.7	2.3	1.6
（配合量）大豆多糖類A（製造例1）	〈部〉	0.005	0.01	0.05	0.1	1	7	10	15	20
（評価）毛束試験	泡量	2.4	2.4	2.5	2.6	2.7	2.7	2.6	2.4	2.0
	泡質	1.7	1.8	1.8	2.1	2.8	2.7	2.7	2.0	1.5

大豆多糖類Aは、洗浄剤組成物に少なくとも0.1重量%配合しなければ泡質改善効果が認められなかったのに対して、大豆多糖類Bは、洗浄剤組成物に0.01重量%以上配合することで泡質の改善効果が認められた。尚、系中に20重量%配合した場合、顕著な増粘が認められた上、泡質の顕著な悪化が認められたことから、シャンプー組成物の配合量としては0.01重量%から15重量%で効果が高く、0.05重量%から10重量%が特に良好だった。

[0037] ○実施例 1, 2（シャンプー組成物の具体的配合例効能）

表2及び表3の結果から明らかな様に、架橋化大豆多糖類を配合する事により、泡量を減らす事無く泡質に優れたシャンプー組成物が得られた。そこで、実用的な配合に架橋化大豆多糖類を配合し、その効能を評価した。すなわち、表4の配合でリンスー体型シャンプー組成物（実施例1）を、表5の配合でコンディショニング用シャンプー組成物（実施例2）を調整した。

[0038] ○表4（リンスー体型シャンプー組成物の配合表）

成分	配合 (部)
ラウリン酸ジエタノールアミド	3
塩化ステアリルメチルアンモニウム	5
ラウロイルメチル- β -アラニンナトリウム	33
ヤシアルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチル イミダゾリニウムベタインナトリウム	23
カチオン化ローカストビーンガム	0.2
水溶性大豆多糖類 B (製造例 2)	5
メチルパラベン	0.1
水	30.7

[0039] ○表5 (コンディショニング用シャンプー組成物の配合表)

成分	配合 (部)
ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム	14
ラウロイルメチル- β -アラニントリエタノールアミン	3.2
ラウリン酸ジエタノールアミド	4
ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチル アミノ酢酸ベタイン	2.5
水溶性大豆多糖類 B (製造例 2)	5
カチオン化セルロース	0.3
グリセリン	3.5
エデト酸塩	0.1
メチルパラベン	0.1
水	67.3

[0040] 実施例 1 及び実施例 2 のシャンプー組成物は何れも泡立ちに優れ、泡質も非常にきめが細かくてクリーミーであった。また、水漉ぎ性も非常に良好であり、実用的なシャンプー組成物であった。

[0041] ○実験例 4 (洗濯用洗剤組成物-1)

pH2から12に調製した緩衝液200g (pH 2 および 5 : 100mMクエン酸ナトリウム緩衝液、pH 7, 9, 12 : 100mMリン酸緩衝液) にアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムを 5 重量%、大豆多糖類 (A 或は B)、或はカルボキシメチルセ

ルロース（CMC：セロゲン；第一工業製薬製）を0.2重量%になる様に分散溶解し、汚れ成分として系中0.5重量%になる様にカーボンブラック（Sigma-Aldrich社製）を添加した。この分散液に綿ブロード（2cm×4cm）を浸漬し、速やかに引き上げてカーボンブラックの付着性を検討した。綿ブロードの白度を粉体色差計（日本電色社製 MEDEL Z-1001DP型色差計）で測定し、反射測定時のL値で評価した。尚、各試験区につき、3枚の綿ブロードをも用い、L値の平均値をもって機能を評価した。結果を表6に纏めた。カーボンブラックの付着性が少ない程L値は高くなるが、付着抑制効果の判断基準は以下の通りとした。

（付着抑制効果）

効果有り（◎）・・・L値80以上、

やや効果有り（○）・・・L値60～79、

効果なし（×）・・・L値59以下

尚、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム単独使用のもの、および大豆多糖類Aを併用したもの、CMCを併用したものを比較実験例とし、大豆多糖類Bを併用したものを実験例とした。

[0042] ○表6（洗濯用洗浄剤組成物・付着抑制効果）

	pH				
	2	5	7	9	12
大豆多糖類B（製造例2）	○	○	◎	◎	○
無添加	×	×	×	×	×
大豆多糖類A（製造例1）	×	○	○	○	×
カルボキシメチルセルロース	×	○	○	○	×

架橋化大豆多糖類は、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムと併用することでpHに関わらずカーボンブラックの綿ブロードへの付着を抑える効果が認められ、界面活性剤の洗浄効果を低下させないことが判った。その効果は、CMCに勝るものであった。

[0043] ○実験例 4（洗濯用洗浄剤組成物-2）

アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム20部、トリポリリン酸ナトリウム5部に、大豆多糖類A、大豆多糖類B、CMCをそれぞれ表7に示す配合で加え、全量が100部になる様に精製水に分散溶解して洗濯用洗浄剤組成物を調製した。水200gに1重量%になる様に洗浄剤組成物を分散し、カーボンブラックを0.5重量%になるように添加した。この分散液に、実験例3と同様に綿ブロードを用いてカーボンブラックの付着性を検討評価した。

[0044] ○表 7（洗濯用洗浄剤組成物・付着抑制効果）

	多糖類配合（部）					
	0.005	0.01	0.1	1	2	4
大豆多糖類B（製造例2）	×	○	◎	◎	◎	◎
大豆多糖類A（製造例1）	×	×	○	○	◎	◎
カルボキシメチルセルロース	×	×	○	○	◎	◎

大豆多糖類Bは、系中に0.01重量%以上配合する事でカーボンブラックの綿ブロードへの付着を抑える、界面活性剤の洗浄効果を低下させない効果が認められ、大豆多糖類Aの1/10量で同等以上の機能を発現した。その効果は、CMCにも勝るものであった。

[0045] ○実施例 3（液体洗濯用洗浄剤組成物の具体的配合例と効能）

表6及び表7の結果から明らかな様に、洗濯用洗浄剤組成物に架橋化大豆多糖類を配合する事により、汚れ成分の付着抑制効果が得られる。そこで、実用的な配合に架橋化大豆多糖類を配合し、その効能を評価した。表8に示した配合にて架橋化大豆多糖類を配合した液体洗濯洗浄剤組成物を調製し、汚れの付着抑制効果について検討した。

[0046] ○表8（液体洗濯用洗浄剤組成物）

成分	配合（部）
POE(3)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	35
POE(11)牛脂アルコールエーテル	4
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	6
クエン酸ナトリウム	10
大豆多糖類 B（製造例 2）	3
エデト酸塩	1
水	41

表 8 に記載の液体洗濯用洗浄剤組成物は、溶液が透明であり、汚れ成分の衣類繊維への付着抑制効果が認められた。

請求の範囲

- [請求項1] 界面活性剤と架橋化大豆多糖類とを含む、洗浄剤組成物。
- [請求項2] 界面活性剤がアニオン界面活性剤を含む、請求項1に記載の洗浄剤組成物。
- [請求項3] 架橋化大豆多糖類が洗浄剤組成物の全重量に対して0.01重量%から15重量%含まれる、請求項1に記載の洗浄剤組成物。
- [請求項4] シャンプー組成物または肌用洗浄剤組成物である、請求項1乃至3に記載の洗浄剤組成物。
- [請求項5] 衣類洗浄剤組成物である、請求項1乃至3に記載の洗浄剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/005814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D3/382(2006.01)i, A61K8/73(2006.01)i, A61K8/97(2006.01)i, A61Q5/02
(2006.01)i, A61Q19/10(2006.01)i, C11D1/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11D1/00-17/08, A61K8/00-8/99, A61Q5/02, A61Q19/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), JSTPLUS (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3-58770 A (Ajinomoto Co., Inc.), 13 March 1991 (13.03.1991), entire text & US 5690981 A	1-5
Y	JP 5-230101 A (Fuji Oil Co., Ltd.), 07 September 1993 (07.09.1993), entire text (Family: none)	1-5
Y	JP 2003-261598 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 19 September 2003 (19.09.2003), entire text (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 January, 2010 (26.01.10)

Date of mailing of the international search report
09 February, 2010 (09.02.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/005814

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-209716 A (Ajinomoto Co., Inc.), 02 August 1994 (02.08.1994), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 5-194158 A (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. et al.), 03 August 1993 (03.08.1993), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 5-194987 A (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. et al.), 03 August 1993 (03.08.1993), entire text (Family: none)	1-5
P,A	WO 2008/149738 A1 (Fuji Oil Co., Ltd.), 11 December 2008 (11.12.2008), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C11D3/382(2006.01)i, A61K8/73(2006.01)i, A61K8/97(2006.01)i, A61Q5/02(2006.01)i, A61Q19/10(2006.01)i, C11D1/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C11D1/00-17/08, A61K8/00-8/99, A61Q5/02, A61Q19/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus(STN), REGISTRY(STN), JSTPlus(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 3-58770 A (味の素株式会社) 1991.03.13, 全文 & US 5690981 A	1-5
Y	JP 5-230101 A (不二製油株式会社) 1993.09.07, 全文 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2003-261598 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2003.09.19, 全文 (ファミリーなし)	1-5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

坂井 哲也

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

3 5 5 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 6-209716 A (味の素株式会社) 1994.08.02, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 5-194158 A (川研ファインケミカル株式会社 外1名) 1993.08.03, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 5-194987 A (川研ファインケミカル株式会社 外1名) 1993.08.03, 全文 (ファミリーなし)	1-5
P, A	WO 2008/149738 A1 (不二製油株式会社) 2008.12.11, 全文 (ファミリーなし)	1-5